

535,045

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年5月27日 (27.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/044024 A1(51)国際特許分類⁷:

C08F 299/04

(21)国際出願番号:

PCT/JP2003/014466

(22)国際出願日: 2003年11月13日 (13.11.2003)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2002-331269

2002年11月14日 (14.11.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋合成工業株式会社 (TOYO GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒272-0012 千葉県市川市上妙典 1603番地 Chiba (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 宇都宮伸 (UTSUNOMIYA,Shin) [JP/JP]; 〒027-0088 岩手県宮古市沢田 1-7 Iwate (JP). 山田聖悟 (YAMADA,Seigo) [JP/JP]; 〒272-0012 千葉県市川市上妙典 1603番地 東洋合成工業株式会社内 Chiba (JP). 高野和浩

(TAKANO,Masahiro) [JP/JP]; 〒270-1609 千葉県印旛郡印旛村若萩 4丁目2-1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内 Chiba (JP). 宮崎光晴 (MIYAZAKI,Mitsuharu) [JP/JP]; 〒270-1609 千葉県印旛郡印旛村若萩 4丁目2-1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内 Chiba (JP).

(74)代理人: 栗原浩之 (KURIHARA,Hiroyuki); 〒150-0012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル7F 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): CN, KR, US.

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

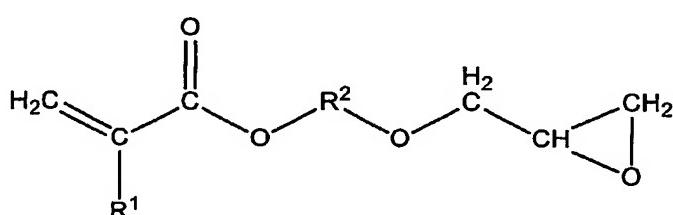
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PROCESS FOR THE FORMATION OF HYDROGEL

(54)発明の名称: 感光性樹脂組成物および含水ゲルの形成方法

(1) wherein R^1 is H or Me; and R^2 is linear or branched alkylene having 2 to 10 carbon atoms.

(1)

(57) Abstract: A photosensitive resin composition comprising (A) a water-soluble photosensitive poly(meth)acrylic acid resin which is produced by addition reaction of part of the carboxyl groups of a (meth)acrylic acid polymer with a compound represented by the general formula (1) and has an acid number of solids of 150mgKOH/g or above, (B) a photopolymerization initiator, and (C) water.

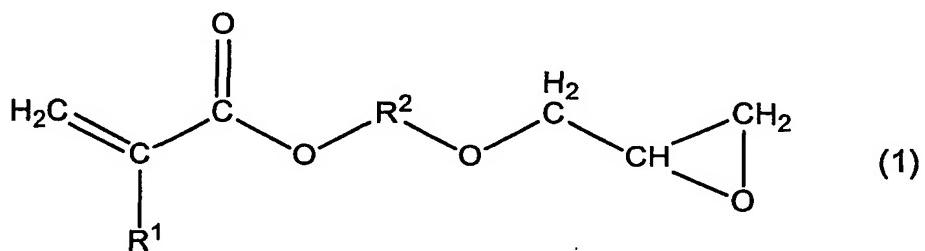
[続葉有]

WO 2004/044024 A1



(57) 要約:

(メタ) アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下記一般式 (1) に示される化合物を付加させた、固体分酸価が 150 mg KOH/g 以上であるポリ(メタ)アクリル酸系水溶性感光性樹脂 (A) と、光重合開始剤 (B) と、水 (C) とを含有させて感光性樹脂組成物とする。



$R^1 = H, Me$

$R^2 =$ 炭素数 2~10 の直鎖状または分岐状のアルキレン基

明細書

感光性樹脂組成物および含水ゲルの形成方法

5 技術分野

本発明は、光重合型の感光性樹脂組成物およびそれを用いた含水ゲルの形成方法に関する。

背景技術

10 ポリ(メタ)アクリル酸およびそのアルカリ中和物は、種々の薬効成分、酵素類等、親水性の生理活性物質と混合性が良好なため、それら物質の保持、固定の目的で、廃水処理や診断薬、ハップ剤の基材等に適用されている。これらの多くは、基材が水を含んだ状態のまま架橋反応により硬化し、目的物質の保持、固定を行う、いわゆる含水ゲルとして用いられている。この含水ゲルにおける水の作用は、膜中における物質の溶解のみならず、外部への放出速度制御、または外部からの物質拡散速度制御などの重要な役目を持っている。

従来、ポリ(メタ)アクリル酸およびそのアルカリ中和物の含水ゲル形成においては、熱硬化反応が用いられてきた。しかしながら、熱に不安定な物質や揮発性物質をゲル中に固定化する場合、低温にて反応を進める必要があり、数日間と20 いう非常に長時間をかけなければ、ゲル形成・固定化が十分に進行しないという問題があった(特開平5-320612号公報)。

近年、これらの分野において、熱に不安定な酵素等の生理活性物質、あるいは菌体を非加熱で固定化するという優れた方法として、光硬化性樹脂を用いた方法が認知されつつある(特公平8-23545号公報、特開平2-240555号公報及び特開平2-308805号公報)。

しかしながら、これらの文献に例示された感光性樹脂のうち、いわゆるPVA-SbQ樹脂では、化合物の構造上カチオン性の部位を持っているため、生理活性物質、酵素、菌体の固定において混合溶解可能な化合物の範囲が限定される欠点があることに加え、水を多く含んだ状態では、感度が極端に低下するため、乾

燥工程を入れられない化合物を含水状態のまま固定化したい場合には十分な硬化性が得られず、ゲルの強度が不足する問題があった。

セルロース系ポリマーを用いた重合型組成物の場合、感度が十分とはいはず、事実上、必要な硬化性を得るためにには重合性モノマーの添加が不可欠となってい
5 る。この重合性モノマーを光硬化反応において完全にポリマー化させることは、実質的に不可能であり、残留した未反応モノマーが酵素活性阻害や皮膚刺激といった問題を引き起こすため、実際に酵素固定やハップ剤の目的に適用することは困難である。

エポキシ基を持つ（メタ）アクリル酸エステルを用いて、ポリ（メタ）アクリ
10 酸に重合性の架橋部位を持たせる試みは、以前から知られている（特開昭49
－98878号公報）。しかしながら、これらの文献において、光硬化性および
水を含有する組成物に関する記載は無く、本発明者らが目的とする含水ゲル形成
用途に適用できるものではない。

同様にエポキシ基を持つ（メタ）アクリル酸エステルを用い、ポリ（メタ）ア
15 クリル酸系共重合体に架橋基を導入する試みは幾つか報告されているが（特開平
10－3167号公報及び特開平4－337087号公報）、これらは光硬化性を持つが、いずれもフォトレジストへの適用を目的としており、水溶性がpHに依存し、弱酸性から中性の範囲において十分な水溶性を有するものでなく、発明
者らが目的とする含水ゲル形成に際し、種々の化合物との相溶性、ゲルの含水率
20 において十分な物性を持つものではない。

これまで述べてきたように、ポリ（メタ）アクリル酸は、ハップ剤、診断薬、
廃水処理などにおいて、含水ゲルを形成するために重要な化合物であり、かつこれら
の用途において光硬化法は有効であるにもかかわらず、これを組合せた手法で実用的なものは、全く見られない。

25

発明の開示

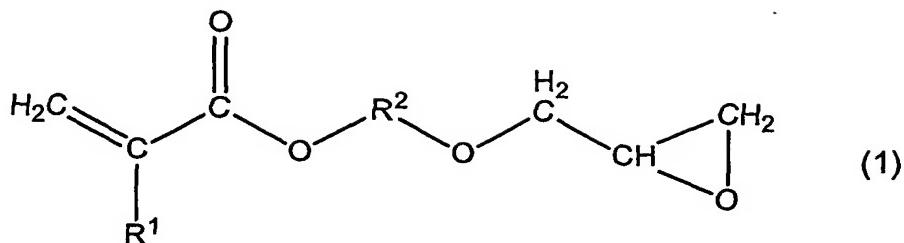
本発明は、このような事情に鑑み、ポリ（メタ）アクリル酸を用い、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、かつ高感度で含水状態においても光固定化可能な感光性樹脂組成物およびそれを用いた含水ゲル

の形成方法を提供することを課題とする。

なお、近年、エポキシ基を持つアクリル酸エステルを用いて合成した、架橋性ポリマー、オリゴマーとして、エポキシ基とアクリル基の間にスペーサーとしてアルキレン基を導入したものが報告されている（特開平11-327139号公報及び特開2001-58972号公報）。これらは、アルキレン基のスペーサー効果により（メタ）アクリル基の自由度が増し、反応速度の向上、硬化物への韌性付与などの物理物性向上に加え、毒性、刺激性の低下など、安全性にも有利な優れたものである。しかしながら、これらの文献においても水溶性または水を含有する組成物に関する記述は無く、記載例においても水溶性は認められないものであり、本発明者らの目的とする含水ゲル形成は不可能であった。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、（メタ）アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部と、下記一般式（1）に示される化合物との付加反応によって得られるポリ（メタ）アクリル酸系水溶性感光性樹脂を用いることにより、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、かつ高感度で含水状態においても光固定化可能な感光性樹脂組成物およびそれを用いた含水ゲル形成方法を完成するに至った。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」は、「アクリル酸またはメタクリル酸」を意味する。

かかる本発明の第1の態様は、（メタ）アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下記一般式（1）に示される化合物を付加させた、固体分酸価が150mg KOH/g以上であるポリ（メタ）アクリル酸系水溶性感光性樹脂（A）と、光重合開始剤（B）と、水（C）とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物にある。



$R^1 = H, Me$

$R^2 =$ 炭素数2～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記（メタ）アクリル酸系ポリマーの前記一般式（1）で示される化合物が付加していないカルボキシル基の一部、または全部がアルカリにより中和されていることを特徴とする感光性樹脂組成物にある。

5 本発明の第3の態様は、第1または2の態様の感光性樹脂組成物を用い、光重合反応することにより含水ゲルを得ることを特徴とする含水ゲルの形成方法にある。

本発明を実施するための最良の形態

10 本発明の感光性樹脂組成物は、ポリ（メタ）アクリル酸系水溶性感光性樹脂（A）と、光重合開始剤（B）と、水（C）とを含有する。

感光性樹脂（A）は、（メタ）アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に、上記一般式（1）に示される化合物をエポキシ開環付加させることによって得られる。

15 この一般式（1）に示される化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートグリジルエーテル、2-ヒドロキシエチルメタクリレートグリジルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアクリレートグリジルエーテル、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートグリジルエーテル、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリジルエーテル、4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリジルエーテル等を挙げることができる。

また、（メタ）アクリル酸系ポリマーは、（メタ）アクリル酸ホモポリマーでも、（メタ）アクリル酸モノマー、その他のビニルモノマー及び（メタ）アクリ

レートモノマーから選択される2種以上を共重合したものでもよく、さらにそれらを一般式(1)の化合物以外の側鎖変性を行ったものでもよい。何れにしても、一般式(1)に示される化合物との付加反応後に固形分酸価150mgKOH/g以上、好ましくは170mgKOH/g以上となるよう選択されなければならぬ。

感光性樹脂(A)の分子量は特に制限はないが、重量平均分子量が5000～2000000の範囲が好ましい。5000未満では、十分な硬化性が得られない場合があり、また、2000000を超えると非常に高粘度となり、合成および組成物の塗布に際して取扱いが困難になるからである。

一般式(1)の化合物の付加率は、目的とする硬化物の架橋密度、機械的強度によって決定されるべきものであり、特に限定はないが、付加後の感光性樹脂(A)の固形分酸価は、150mgKOH/g以上、好ましくは170mgKOH/g以上でなければならない。固形分酸価が150mgKOH/g未満の場合、十分な水溶性が得られないからである。

(メタ)アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に、一般式(1)に示される化合物を付加させて感光性樹脂(A)を得る反応は、通常、溶液中で熱、または触媒もしくはその併用で行われる。溶液を構成する溶媒は特に制限はないが、用いる(メタ)アクリル酸系ポリマーが溶解する組成が好ましい。一例として、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレング

リコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテルアセテート類、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、およびそれらの混合物が挙げられる。

反応に使用する触媒に制限はないが、一例として、酸触媒では、硫酸、リン酸、過塩素酸等の無機酸、BF₃等のルイス酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸が挙げられる。塩基性触媒としては、トリエチルアミン、テトラメチルエレンジアミン、トリブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ピリジン等の3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロミド、テトラエチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムプロミド等の4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等のリン化合物が挙げられる。

反応温度に特別な制限はないが、通常、室温から120℃の範囲が好適に用いられる。

水以外の溶剤を用いて合成された感光性樹脂から、本発明の感光性樹脂組成物を構成する場合、単に水で希釈するのみでもよいが、溜去による溶剤置換、または乾燥固化後に水溶解、あるいは、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルといった非極性溶剤に投入し固形分を析出分離後、水に再溶解させてもかまわない。

なお、感光性樹脂(A)に残存するカルボキシル基は、酸型のままで、アルカリ化合物で中和されていてもよい。このアルカリ化合物に特に制限はないが、一例を挙げるなら、リチウム、ナトリウム、カリウム等の無機アルカリ、アンモニア、1～3級のアルキルアミン、4級アンモニウム化合物等が適用できる。ま

た、中和度に制限はなく、使用目的に応じた pHになるよう、適宜調整すればよい。

この感光性樹脂（A）と光重合開始剤と水とを含有する本発明の感光性樹脂組成物の固形分濃度は特に限定されないが、例えば3%～50%である。これにより、特に強固なゲルを形成することができる。

本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤が必須である。また、光重合開始剤に加えて光増感剤を添加してもかまわない。光重合開始剤は、組成物中に溶解、もしくは分散させるか、感光性樹脂に対し化学的に結合させてもかまわない。

組成物中に光重合開始剤を溶解、もしくは分散させる場合、光重合開始剤の量は

10 感光性樹脂に対して通常0.1～30重量%、好ましくは1～10重量%とする

。適用される光重合開始剤、光増感剤に特に制限はないが、一例として、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ビス-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、ビス-N, N-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、チオキサントン、2, 4

15 -ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロポキシクロロチオキサントン等のチオキサントン類、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン等のアントラキノン類、アセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類

20 、2, 4, 6-トリハロメチルトリアジン類、1-ヒドロキシシクロヘキシリフエニルケトン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体

25 等、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体類、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-

ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェナントレンキノン、9, 10-フェナ NSレンキノン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン類、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等、アクリジン誘導体、ビスアシルフォスフィンオキサイド、およびこれらの混合物等が挙げられる。

これらの開始剤に加え、促進剤等を添加することもできる。これらの例として 10 、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

また、本発明の感光性樹脂組成物には、感度、硬化物物性調整の目的で、重合性モノマーを添加することも可能である。一例として、ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、ポリエチレングリコールジメタクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、ポリプロピレンジアクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ポリプロピレンジメタクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジペンタエリスリトルペンタアクリレート、ジペンタエリスリトルペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサメタクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート、

ビスフェノールAジオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジメタクリレート、多価カルボン酸（無水フタル酸等）と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物（ β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート等）とのエステル化物、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル（アクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル等）などが挙げられる。

さらにその他の成分として、重合禁止剤、可塑剤、顔料、染料、界面活性剤、消泡剤、カップリング剤等、従来公知のものを必要に応じて配合できる。

上記本発明の感光性樹脂組成物は、低濃度状態でも高感度であるため、例えれば、固形分濃度3%程度の低濃度水溶液としても光重合反応することにより、含水ゲルを形成することができる。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、機能を形成する各種の薬効成分、酵素、菌体等を混合することができる。この場合は、各種の薬効成分、酵素、菌体等を含有する感光性樹脂組成物を光硬化させることにより、各種の薬効成分、酵素、菌体等を包含した含水ゲルを形成することができる。勿論、本発明の感光性樹脂組成物から含水ゲルを形成した後に、各種の薬効成分、酵素、菌体等を含浸させてもよい。

なお、本発明の感光性樹脂組成物は、通常のレジスト組成物と同様にパターニングすることができる。それゆえ、本発明の感光性樹脂組成物に機能を形成する各種の薬効成分、酵素、菌体等を混合したもの、または本発明の感光性樹脂組成物から含水ゲルを形成した後に機能を形成する各種の薬効成分、酵素、菌体等を含浸させたものを、フォトリソグラフィーによりパターニングすることも可能である。

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、この感光性樹脂を用いて構成される感光性樹脂組成物の種類、使用目的によって異なるため、あくまで例示であり、本発明の範囲を制限するものではない。

(実施例 1)

5 ポリアクリル酸（日本触媒（株）製：アクアリック AS-58 重量平均分子量80万）10gを75gのメタノールに加熱溶解させた後、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリジルエーテル（日本化成（株）製：4HBAGE）1.6gと反応促進のための触媒としてピリジン1.1gを加え、55°Cの湯浴中で24時間攪拌した。更に湯浴温度を90°Cに上げ、水を滴下しながらメタノール10を溜去したのち、イオン交換樹脂（三菱化学（株）製：PK-216H）処理を行ない、ピリジンを除去し、不揮発分濃度13%の感光性樹脂（A）の水溶液を得た。この感光性樹脂（A）の固形分酸価をNaOHの0.1M水溶液で滴定したところ、630mg KOH/gであった。この感光性樹脂（A）の13%水溶液100gに対し、光重合開始剤として1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オノン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製：IRGACURE-2959）0.1gを加え、目的の感光性樹脂組成物水溶液を得た。

この感光性樹脂組成物水溶液を水にて表1の濃度に希釈し、それぞれを試験管に入れ、密栓した状態で、照度250mW/cm²のメタルハライドランプUV照射機にて、4秒間UV照射を行った後、試験管を直立させて栓を空け、重さ5.5gの鉄球を液面に置いて、鉄球の沈降・保持により硬化性を比較評価した。

【表1】

固形分濃度	2%	3%	4%	6%	8%	10%
鉄球状態	沈降	保持	保持	保持	保持	保持

(実施例 2)

実施例1で合成した感光性樹脂（A）の水溶液を水酸化ナトリウムで中和し、25pH=6.0、不揮発分濃度10.4%の水溶液を得た。この溶液100gに対し、光重合開始剤として1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製：IRGACURE-2959）0.08gを加え、感光性樹脂組成物水溶液を得た。

この感光性樹脂組成物水溶液を水にて表2の濃度に希釈し、実施例1と同様の
5 条件にて、鉄球の沈降・保持により硬化性を比較評価した。

【表2】

固形分濃度	2%	3%	4%	6%	8%	10%
鉄球状態	沈降	保持	保持	保持	保持	保持

(比較例1)

PVA-SbQ樹脂（東洋合成工業（株）製：SPP-H-13 重合度1700）を水にて表3の濃度に希釈し、実施例1と同様の方法により、硬化性を評
10 價した。

【表3】

固形分濃度	2%	3%	4%	6%	8%	10%
鉄球状態	沈降	沈降	沈降	沈降	保持	保持

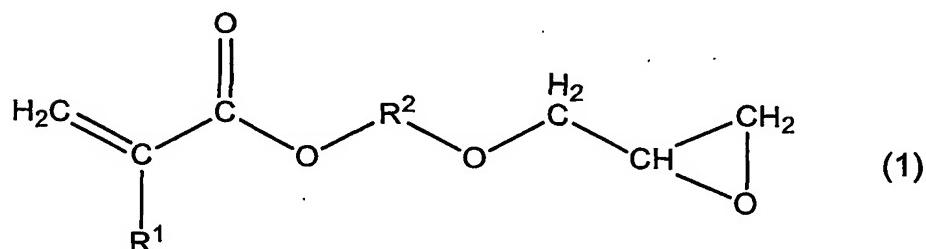
表1～3に示すように、実施例1及び2では固形分濃度が3%と低濃度水溶液であっても強固で均一な含水ゲルであり、鉄球を保持することができた。一方、比較例1では固形分濃度8%と、実施例と比べて高濃度の水溶液としないと鉄球
15 を保持することができなかった。

産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂組成物は、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、また、非常に高速に、かつ低濃度でも強固で均一な含
20 水ゲルを形成できるため、たいへん有用なものである。

請求の範囲

1. (メタ) アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下記一般式
 5 (1) に示される化合物を付加させた、固体分酸価が 150 mg KOH/g 以上
 であるポリ(メタ)アクリル酸系水溶性感光性樹脂(A)と、光重合開始剤(B)
)と、水(C)とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$

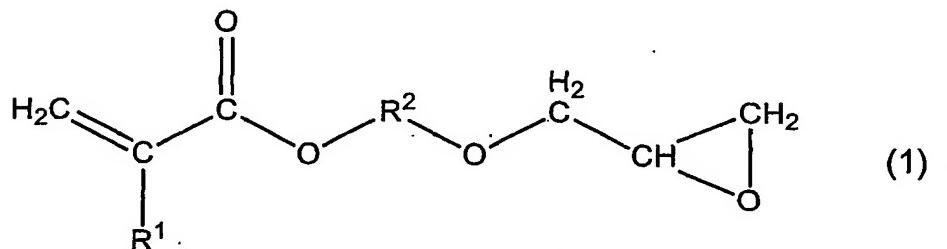
$\text{R}^2 =$ 炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

2. 請求の範囲1において、前記(メタ)アクリル酸系ポリマーの前記一般
 10 式(1)で示される化合物が付加していないカルボキシル基の一部、または全部
 がアルカリにより中和していることを特徴とする感光性樹脂組成物。
 3. 請求の範囲1または2の感光性樹脂組成物を用い、光重合反応すること
 により含水ゲルを得ることを特徴とする含水ゲルの形成方法。

補正書の請求の範囲

[2004年4月22日 (22.04.04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲 1 及び 3 は補正された；新しい請求の範囲 4 及び 5 が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。]

1. (補正後) (メタ) アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に
5 下記一般式 (1) に示される化合物を付加させた、固体分酸価が 170 mg KOH
H/g 以上であるポリ (メタ) アクリル酸系水溶性感光性樹脂 (A) と、光重合
開始剤 (B) と、水 (C) とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。



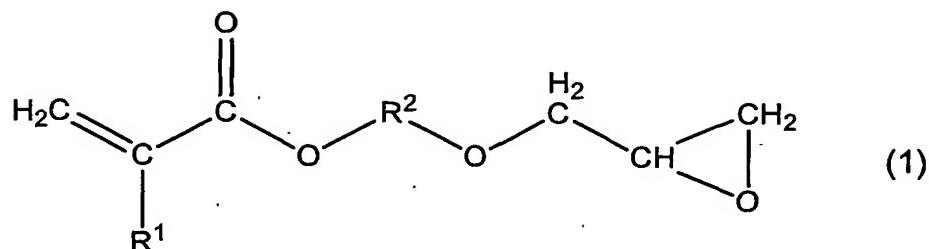
$R^1 = H, Me$

$R^2 =$ 炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

2. 請求の範囲 1において、前記 (メタ) アクリル酸系ポリマーの前記一般
10 式 (1) で示される化合物が付加していないカルボキシル基の一部、または全部
がアルカリにより中和されていることを特徴とする感光性樹脂組成物。

3. (補正後) 請求の範囲 1 または 2 の感光性樹脂組成物を用い、光重合反
応させることにより含水ゲルを得ることを特徴とする含水ゲルの形成方法。

4. (追加) (メタ) アクリル酸系ポリマー中のカルボキシル基の一部に下
15 記一般式 (1) に示される化合物を付加させた、固体分酸価が 170 mg KOH
H/g 以上であるポリ (メタ) アクリル酸系水溶性感光性樹脂 (A) と、光重合開
始剤 (B) と、水 (C) とを含有する感光性樹脂組成物を用い、光重合反応させ
ることにより得たことを特徴とする含水ゲル。



$R^1 = H, Me$

$R^2 =$ 炭素数2～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

5. (追加) 請求の範囲4において、前記(メタ)アクリル酸系ポリマーの前記一般式(1)で示される化合物が付加していないカルボキシル基の一部、または全部がアルカリにより中和されていることを特徴とする含水ゲル。

条約第19条（1）に基づく説明書

請求の範囲第1項は、固形分酸価が170mg KOH/g以上であることを明確にした。

追加した請求の範囲4及び5では、請求の範囲3の方法で形成した含水ゲルについてクレーム化した。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F299/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F299/00-299/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-327139 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; examples (Family: none)	1-2 3
A	JP 2002-214354 A (Nippon Kayaku Co., Ltd. et al.), 13 July, 2002 (31.07.02), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 10-3167 A (Ueno Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 January, 1998 (16.01.98), Claims (Family: none)	1-3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 16 February, 2004 (16.02.04)	Date of mailing of the international search report 02 March, 2004 (02.03.04)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl': C08F299/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl': C08F299/00-299/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-327139 A (日本化薬株式会社)	1-2
A	1999.11.26, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	3
A	JP 2002-214354 A (日本化薬株式会社 外1名) 2002.07.31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 10-3167 A (上野化学工業株式会社) 1998.01.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.02.2004

国際調査報告の発送日

02.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

小野寺 務

4J 8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455